



PJ 59024
S6K2 060122



(11)

EP 1 558 668 B1

42

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.09.2007 Patentblatt 2007/37
- (51) Int Cl.:
C08G 69/02 (2006.01) C08G 69/14 (2006.01)
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/011931
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/039861 (13.05.2004 Gazette 2004/20)
- (21) Anmeldenummer: 03809735.8
- (22) Anmeldetag: 28.10.2003
- (54) POLYAMIDE
POLYAMIDES
POLYAMIDES
- (84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
- (30) Priorität: 30.10.2002 DE 10250767
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.2005 Patentblatt 2005/31
- (73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)
- (72) Erfinder:
• WINTERLING, Helmut
67061 Ludwigshafen (DE)
- DEMETER, Jürgen
67069 Ludwigshafen (DE)
- KREMPEL, Kurt
67127 Rödelsheim-Gronau (DE)
- (56) Entgegenhaltungen:
US-A- 2 264 293 US-A- 4 745 161
US-A- 5 068 311 US-A- 5 666 557
US-A- 6 034 204
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 251
(C-1199), 13. Mai 1994 (1994-05-13) & JP 06 033002
A (KANSAI PAINT CO LTD), 8. Februar 1994
(1994-02-08)

EP 1 558 668 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

910

EP 1 558 668 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxygruppe tragende Verbindung enthält.

[0002] Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

[0003] Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6,6, sind technisch bedeutsame Polymere. Zu ihrer Herstellung setzt man üblicherweise geeignete Monomere, wie Caprolactam, Adipinsäure oder Hexamethyldiamin, in Gegenwart von Wasser um.

[0004] Ohne weitere Maßnahmen erhält man dabei die Polyamide, die bei nachgeschalteten Verarbeitungsschritten, wie Spritzguß, zu einem unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau neigen und damit die Verarbeitungseigenschaften verschlechtern. Insbesondere kommt es zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität (bestimmt als Abnahme der Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133), die beispielsweise im Spritzguß zu einer Verlängerung der Zykluszeit führt.

[0005] Zur Stabilisierung des Polyamids gegen einen solchen unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau werden üblicherweise Kettenregler bei der Herstellung des Polymers eingesetzt, beispielsweise Propionsäure.

[0006] Derartige Kettenregler können den Molekulargewichts-Aufbau zwar weitgehend unterdrücken; es ist allerdings wünschenswert, zur Verkürzung der Zykluszeiten im Spritzguß die Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 von Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, zu erhöhen.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung eines Polyamids, das gegenüber nach üblichen Verfahren kettengeregelten Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, eine höhere Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

[0008] Demgemäß wurde das eingangs definierte Polyamid, Verfahren zu seiner Herstellung, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid, gefunden.

[0009] Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pflöpfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX® Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR® Faser, US-A-3,671,542).

[0010] Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

[0011] Bei der Polymerisation von Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation von Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs-oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs-oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureestern reagieren die Amino- und Ester-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs-oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Alkohol. Der Alkohol kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäurenitrilen können die Nitrilgruppen zunächst mit Wasser zu Amid- oder Carbonsäuregruppen und die entstandenen Aminocarbonsäureamide oder Aminocarbonsäuren wie beschrieben umgesetzt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

[0012] Die Polymerisation von Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangs-oligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

[0013] Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-128 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-487, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäureestern, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalzen, omega-Aminocarbonsäureestern, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

[0014] Monomere oder Oligomere eines C₂- bis C₂₀- vorzugsweise C₂- bis C₁₈- arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

EP 1 558 668 B1

- [0015] Monomere oder Oligomere von C_3 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,
- 5 [0016] Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,
- [0017] Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,
- 10 [0018] Ester, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,
- [0019] Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethylen-
- 15 diamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dintrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- [0020] Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethylen-
- 20 diamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- [0021] Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethylen-
- 25 diamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie α -, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- [0022] Monomere oder Oligomere eines C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- 30 mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dintrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- [0023] Monomere oder Oligomere eines C_8 - bis C_{20} - vorzugsweise C_8 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- 35 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- [0024] Monomere oder Oligomere eines C_8 - bis C_{20} - vorzugsweise C_8 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- 40 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie α -, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- [0025] Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 45 mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dintrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- [0026] Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 50 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{10} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- [0027] Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 55 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie α -, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfröpfungen solcher Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere in Betracht,
- [0028] Als Oligomere können insbesondere die Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentamere oder Hexameren der genannten Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden,
- 60 [0029] In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische,
- [0030] Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymeri-
- 65 sation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylene-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 6,6, führen,
- [0031] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Ket-

EP 1 558 668 B1

tenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

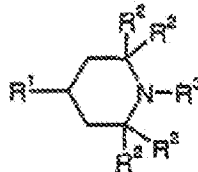
[0032] Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amin-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

[0033] Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amin-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

[0034] Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkanocarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, Dicarbonsäuren, wie C_4 - C_{10} -Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C_6 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} -Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} -aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{15} -arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, Diamine, wie C_2 - C_{10} -Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

[0035] Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, *i*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *i*-Butyl, *s*-Butyl, *n*-Pentyl, *n*-Hexyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C_1 - C_8 -Alkoxy, COOH, C_2 - C_8 -Carbalkoxy, C_1 - C_{10} -Acyloxy, oder C_1 - C_8 -Alkylamino. Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispielsweise mit C_1 - C_{16} -Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geeigneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethyldiamin oder 6-Aminocapronsäure.

[0036] Bevorzugt kommen als Kettenregler sterisch gehinderte Piperidin-Derivate der Formel



wobei

R^1 für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^2$, wobei R^2 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, oder eine Carboxygruppe oder ein Carboxyderivat oder eine Gruppe $-(CH_2)_X(NH)R^2$, wobei X für 1 bis 6 steht und R^2 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, oder eine Gruppe $-(CH_2)_YCOOH$, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein $-(CH_2)_YCOOH$ Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe $-NH_2$ steht,

R^2 für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *i*-Propyl, *n*-Butyl, *i*-Butyl, *s*-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder O- R^4 steht, wobei R^4 für Wasserstoff oder C_1 - C_7 -Alkyl steht, insbesondere R^3 für Wasserstoff steht,

in Betracht.

[0037] In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

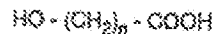
[0038] Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,5,6-Tetramethylpiperidin.

[0039] Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol

EP 1 558 668 B1

Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen. Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,8 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

- [0040] Erfindungsgemäß enthält das Polyamid eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung.
- Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung auch ein Gemisch solcher mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindungen verstanden.
- [0041] Die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung kann eine oder mehrere, wie 2, 3, 4, 5, 6 Hydroxylgruppen, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Hydroxylgruppen, insbesondere eine Hydroxylgruppe tragen.
- [0042] Als mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung kommt vorteilhaft eine mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure in Betracht.
- Als mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung kommt vorteilhaft ein mindestens eine Hydroxylgruppe tragendes Monoamin in Betracht.
- [0043] Vorteilhaft kann als mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung eine Verbindung eingesetzt werden, die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe trägt.
- [0044] Im Falle eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monoamins als mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung kommt insbesondere ein lineares, unverzweigtes Alkanmonoamin in Betracht.
- [0045] Im Falle einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monocarbonsäure als mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung kommt insbesondere eine lineare, unverzweigte Alkanmonocarbonsäure, besonders bevorzugt eine solche der Formel



mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$, insbesondere $n = 5$ in Betracht.

- [0046] Solche mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monocarbonsäuren und deren Herstellung sind an sich bekannt.
- [0047] Solche mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monoamine und deren Herstellung sind an sich bekannt.
- [0048] Vorteilhaft kann der Gehalt an der mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.
- Vorteilhaft kann der Gehalt an der mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.
- [0049] Die erfindungsgemäßen Polyamide sind erhältlich, indem man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren, Oligomeren oder deren Gemische zu einem Polyamid in Gegenwart einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung oder einer Verbindung, aus der eine mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, durchführt.
- [0050] Als Verbindung, aus der eine mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht, in denen mindestens eine der Hydroxylgruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, oder solche Verbindungen, in denen die Carbonsäuregruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Nitrile, Ester oder Amide. Weiterhin kommen als Verbindung, aus der die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl mindestens eine der Hydroxylgruppen, als auch die Carbonsäuregruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird.
- [0051] Als Verbindung, aus der ein mindestens eine Hydroxylgruppe tragendes Monoamin unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht, in denen mindestens eine der Hydroxylgruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, oder solche Verbindungen, in denen die Aminogruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Amide. Weiterhin kommen als Verbindung, aus der ein mindestens eine Hydroxylgruppe tragendes Monoamin unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl mindestens eine der Hydroxylgruppen, als auch die Aminogruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird.
- [0052] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide können die für die Herstellung von Polyamiden aus den entsprechenden Monomeren üblichen Verfahrensbedingungen angewendet werden, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 196, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196, DE-A-18 709 390, DE-A-35 34 017, WO 99/38908, WO 99/43734, WO 99/43732, WO 00/24808, WO 01/56984 oder in Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind.
- [0053] In einer bevorzugten Ausgestaltung kann man die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungs-

EP 1 556 668 B1

gemäßem Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchführen. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, vorzugsweise in der Anatas- oder der Rutil-Kristallform, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden.

[0054] Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, insbesondere aus einem solchen Polyamid bestehen, eingesetzt werden.

Beispiele

[0055] In den Beispielen wurde die Lösungsviskosität als relative Lösungsviskosität in 96%-Schwefelsäure gemessen gemäß DIN 51562-1 bis -4.

[0056] Hierbei wurde 1 g Polymer auf 100 ml Lösung eingewogen und die Durchlaufzeit in einem Ubbelohde-Viskosimeter gegen das reine Lösungsmittel gemessen.

Beispiel 1

[0057] In einem Laboreutoklaven wurden 350 g (3,1 mol) Caprolactam, 35 g vollentsalztes Wasser und 1,6 g ($8 \cdot 10^{-3}$ mol) 6-Hydroxycapronsäure (Reinheit 95%) unter Stickstoffatmosphäre auf eine Innentemperatur von 270°C aufgeheizt, direkt im Anschluss innerhalb einer Stunde auf Normaldruck entspannt und 60 Minuten nachkondensiert und ausgefahren.

[0058] Das ausgefahrene Polyamid wurde granuliert, mit kochendem Wasser zur Entfernung von Caprolactam und Oligomeren extrahiert, anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das getrocknete extrahierte Granulat wurde für unterschiedliche Zeiten in der festen Phase bei 160°C getempert (5 h, 10 h, 20 h, 30 h).

[0059] Die folgende Tabelle 1 zeigt die erhaltenen relativen Lösungsviskositäten nach unterschiedlichen Temperzeiten.

Tabelle 1

Temperzeit	0 h	10	15 h	20 h	30 h
Relative Lösungsviskosität	2,47	2,74	2,83	2,86	3,00

Beispiel 2

[0060] Vier Polyamidproben aus Beispiel 1 wurden hinsichtlich ihres Verhaltens in der Schmelze untersucht. Hierfür wurden oszillatorische Schermessungen bei 250°C und Schmelzviskositätsmessungen gemäß ISO 11433 durchgeführt. Die Nullviskosität η_0 , d.h. die Schmelzviskosität unter Nullscherung, ist bei linearen Polyamiden mit Schulz-Flory-Verteilung eine Funktion der Molmasse M_n :

$$\eta_0 \sim M_n^{3,5}$$

[0061] Die Molmasse wurde mittels Lichtstreuung ermittelt. Abbildung 1 zeigt, dass die gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyamide linear sind:

Beispiel 3

[0062] Beispiel 1 wurde in einem Druckkessel mit folgendem Ansatz wiederholt: 400 kg (3571 mol) Caprolactam, 40 kg vollentsalztem Wasser und 1,06 kg (8 mol) 6-Hydroxycapronsäure. Das ausgefahrene Polyamid wurde extrahiert, getrocknet und in der festen Phase auf eine relative Lösungsviskosität von $RV=2,72$ getempert. Dann wurden über einen Extruder 30 Gew.-% Glasfasern OCF 123 D 10 P (Firma OCF) und 7 Gew.-% Kautschuk Lupolen KR 1270 (Firma BASF Aktiengesellschaft) eincompoundiert (die Prozentangaben beziehen sich auf den fertigen Compound). Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,80.

EP 1 558 668 B1

Vergleichsbeispiel

[0063] Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß anstatt der 6-Hydroxycapronsäure 0,592 kg (8 mol) Propionsäure eingesetzt wurde.

5 Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,79.

Messung der Schmelzvolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133

10 [0064] An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurden Messungen der Schmelzvolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133 durchgeführt. Die Schmelztemperatur betrug dabei 275°C, das Stempelgewicht 5 kg. Abbildung 2 zeigt den Vergleich der Schmelzvolumenrate für unterschiedliche Verweilzeiten in der Schmelze.

[0065] An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurde die Fließfähigkeit in zwei Typen von Fließspiralen (Durchmesser 1,5 mm, 2 mm) getestet. Die Temperatur der Spirale betrug 260°C. Gemessen wurde der Fließweg in cm. In der folgenden Tabelle 2 sind die Messungen zusammengestellt:

Tabelle 2

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel
Fließspirale (1,5 mm)	26,9 cm	24,5 cm
Fließspirale (2 mm)	41,4 cm	38,8 cm

Patentansprüche

23 1. Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette über eine Amidgruppe chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung enthält, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung eine lineare, unverzweigte Alkanmonocarbonsäure ist, die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe trägt.

30 2. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure die Formel



35 mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ aufweist.

3. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure die Formel $\text{HO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$ aufweist.

40 4. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der Gehalt an der mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung im Bereich von 0,001 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, liegt.

45 5. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 durchführt.

50 6. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Oligomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 durchführt.

7. Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

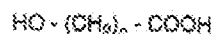
Claims

55 1. A polyamide comprising a compound which bears at least one hydroxy group and has chemical bonding by way of an amide group to the end of the polymer chain, where the compound which bears at least one hydroxy group is a

EP 1 558 668 B1

linear, unbranched alkanemonocarboxylic acid which bears at least one terminal hydroxy group.

2. The polyamide according to claim 1, where the monocarboxylic acid which bears at least one terminal hydroxy group has the formula



where $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$, or 15 .

3. The polyamide according to claim 1, where the monocarboxylic acid which bears at least one terminal hydroxy group has the formula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$.

4. The polyamide according to any of claims 1 to 3, where the content of the compound which bears at least one hydroxy group is in the range from 0.001 to 2 mol%, based on 1 mole of amide groups of the polyamide.

5. A process for preparing a polyamide, which comprises carrying out the reaction of monomers suitable for forming a polyamide to give a polyamide in the presence of a compound which bears at least one hydroxy group according to any of claims 1 to 3.

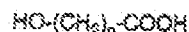
6. A process for preparing a polyamide, which comprises carrying out the reaction of oligomers suitable for forming a polyamide to give a polyamide in the presence of a compound which bears at least one hydroxy group according to any of claims 1 to 3.

7. A fiber, a film, or a molding, comprising a polyamide according to any of claims 1 to 4.

Revendications

1. Polyamide, contenant un composé portant au moins un groupe hydroxyle et lié chimiquement à l'extrémité de la chaîne polymère par l'intermédiaire d'un groupe amide, dans lequel le composé portant au moins un groupe hydroxyle est un acide alkanemonocarboxylique linéaire, non ramifié, portant au moins un groupe hydroxyle terminal.

2. Polyamide selon la revendication 1, dans lequel l'acide monocarboxylique portant au moins un groupe hydroxyle terminal est représenté par la formule



avec $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$.

3. Polyamide selon la revendication 1, dans lequel l'acide monocarboxylique portant au moins un groupe hydroxyle terminal est représenté par la formule $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$.

4. Polyamide selon les revendications 1 à 3, dans lequel la teneur en composé portant au moins un groupe hydroxyle se situe dans la plage de 0,001 % en moles à 2 % en moles, par rapport à 1 mole des groupes amide d'acide du polyamide.

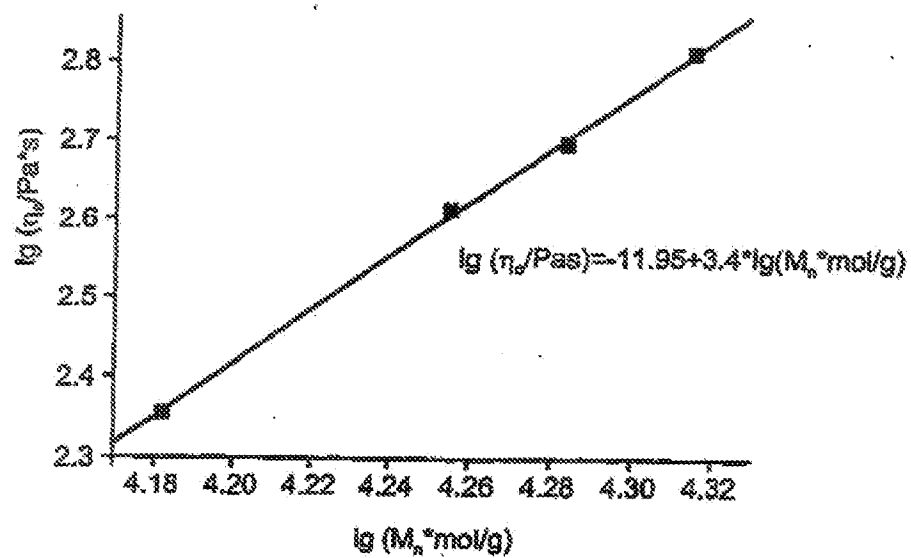
5. Procédé pour la préparation d'un polyamide, caractérisé en ce que la réaction de monomères appropriés pour la formation d'un polyamide est mise en oeuvre en présence d'un composé portant au moins un groupe hydroxyle selon les revendications 1 à 3 pour donner un polyamide.

6. Procédé pour la préparation d'un polyamide, caractérisé en ce que la réaction d'oligomères appropriés pour la formation d'un polyamide est mise en oeuvre en présence d'un composé portant au moins un groupe hydroxyle selon les revendications 1 à 3 pour donner un polyamide.

7. Fibres, feuilles et corps moulés, contenant un polyamide selon les revendications 1 à 4.

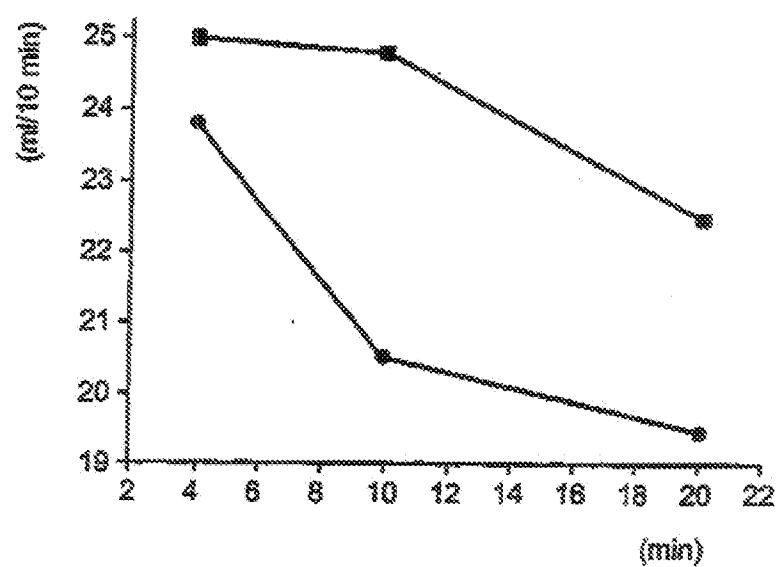
EP 1 558 668 B1

FIG.1



EP 1 558 668 B1

FIG.2



EP 1 558 668 B1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- | | |
|------------------------------|-----------------------|
| • US 3287324 A [0009] | • DE 3534817 A [0052] |
| • US 3671542 A [0009] | • WO 9938906 A [0052] |
| • DE 1495198 A [0013] [0052] | • WO 9943734 A [0052] |
| • DE 2558480 A [0013] [0052] | • WO 9943732 A [0052] |
| • EP 129198 A [0013] [0052] | • WO 0024808 A [0052] |
| • DE 19709290 A [0052] | • WO 0156864 A [0052] |

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Polymerization Processes, Interscience, 1977, 424-467444-446 [0013] [0052]